

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月22日  
Date of Application:

REC'D 30 OCT 2003

出願番号 特願2002-242731  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-242731]

WIPO PCT

出願人 黒崎播磨株式会社  
Applicant(s): エルダブリュービー リフラクトリーズ カンパニー

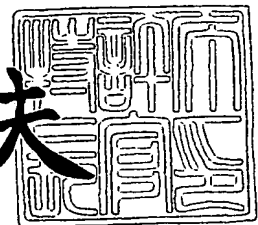
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0210463KH0

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22D 11/10  
B22D 41/18  
B22D 41/32  
B22D 41/50  
C04B 35/03  
C04B 35/52

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式会社 技術研究所内

【氏名】 緒方 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県君津市君津 1 番地 黒崎播磨株式会社君津支店内

【氏名】 木村 温良

【発明者】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 7 4 0 3、ヨーク、ヒルロツク レーン 1 7 1 0

【氏名】 フーバー ドナルド ブルース

【特許出願人】

【識別番号】 000170716

【氏名又は名称】 黒崎播磨株式会社

【特許出願人】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 1 7 4 0 5 - 1 1 8 9、ヨーク、ピー・オー・ボックス 1 1 8 9、イースト・マーケット・ストリート 2 3 2

【氏名又は名称】 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

## 【代理人】

【識別番号】 100082164

【弁理士】

【氏名又は名称】 小堀 益

【電話番号】 092-451-8781

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105577

【弁理士】

【氏名又は名称】 堤 隆人

【電話番号】 092-451-8781

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007087

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704096

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄板用溶鋼の連続铸造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 系クリンカーを含有する耐火物を使用する薄板用溶鋼の連続铸造方法であって、

前記  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 系クリンカーの粒子中に含まれる  $\text{MgO}$  結晶の 6 0 % 以上が粒子径が  $50 \mu\text{m}$  以下であり、

前記耐火物中の前記  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 系クリンカーの含有量が 2 0 質量% 以上であり、

前記  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 系クリンカーを含有する耐火物は、少なくとも溶鋼と接する箇所に用いられる薄板用溶鋼の連続铸造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄板用溶鋼の連続铸造方法、とくに、それに用いる耐火物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、鋼材品質の厳格化に伴い、とくに、薄板等の高級鋼として铸造されるアルミニウムで脱酸された鋼（以下アルミキルド鋼と呼ぶ）の連続铸造において、タンディッシュからモールドに注入する際に使用する铸造用ノズルへのアルミナ付着を防止することに多くの努力が払われている。

【0 0 0 3】

铸造用ノズルに付着したアルミナは合体して大型の介在物になり、それが溶鋼流と共に鑄片内に取り込まれて鑄片の欠陥となり品質を低下させる。

【0 0 0 4】

その対策の一つとして、铸造用ノズルの内面からアルゴンガスを溶鋼中に吹き込んで物理的にアルミナの付着を防止する手法がある。しかしながら、この手法は、アルゴンガスの吹き込み量が多すぎると気泡が鑄片内に取り込まれてピンホ

ールとなり欠陥となる。従って、ガスの吹き込み量には制約があるため必ずしも十分な対策とはなり得ない。

#### 【0005】

一方、耐火材自身にアルミナ付着防止機能を持たせる手法もある。これは、れんが中にCaOを含有せしめて、付着したアルミナと反応させて低融物を生成させ、アルミナの堆積を防止するもので、例えば、特表平11-506393号公報には、黒鉛と主成分がCaOとMgOであるドロマイトクリンカーを組み合わせた耐火物を使用した鑄造用ノズルが開示されている。

#### 【0006】

しかしながら、アルミナ付着防止機能の効果を挙げるために、この材質を浸漬ノズルの内孔面に適用してアルミキルド鋼の鑄造に適用した場合には、浸漬ノズルの内孔面へのアルミナ付着は確かに減少するが、薄板用の鑄片内に大型の介在物が鑄片内からしばしば検出され、これが鑄片を圧延する際に傷の発生原因となり、とくに、厚みが薄い薄板用の鑄片の場合にはその影響が大きい。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、アルミナ付着防止に効果を有する鉱物相としてのCaOを有するCaO・MgO系クリンカーを含有する耐火物を連続鑄造用ノズルに適用して、アルミキルド鋼を鑄造したとき鑄片内に存在する大型の介在物の量を大幅に減少させることにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

アルミナ付着防止に効果を有するCaO・MgO系クリンカーを含有する耐火物を連続鑄造用ノズルとして適用した際に鑄片内から検出される介在物について調査を行った結果、直径50  $\mu$ m以上の大型の介在物はマグネシアを主成分とすることが判り、介在物としてのマグネシアは、使用したCaO・MgO系クリンカーを含有する耐火物に起因するものと考えた。

#### 【0009】

CaO・MgO系クリンカー中のMgOの存在状態と、クリンカー中のMgO

粒子の大きさと鑄片内に存在するMgO系介在物の大きさと関係は、それぞれ図1と図2に示されている。

#### 【0010】

図1はCaO・MgO系クリンカーの電子顕微鏡写真を示すもので、この電子顕微鏡写真に示されているように、CaOとMgOは化合物を形成しないために、CaO・MgO系クリンカーの内部では、MgOはMgO結晶の小さな粒子として独立して分散している。

#### 【0011】

また、図2は、アルミキルド鋼鑄造用の耐火物として図1の電子顕微鏡写真に示されているようなCaO・MgO系クリンカーを用いた耐火物を使用して、アルミキルド鋼を鑄造したときのクリンカー中のMgO粒子の平均粒径と鑄片内のMgO系介在物の大きさととの相関関係を示すものである。同図から、クリンカー中のMgO結晶粒子の大きさと介在物の大きさには正の相関があり、MgO結晶粒子の大きさと介在物の大きさは類似していることが判明した。

#### 【0012】

アルミキルド鋼鑄造用の耐火物としてCaO・MgO系クリンカーを含有する耐火物を使用した際、耐火物中のCaO・MgO系クリンカーは、溶鋼と接触する面では鋼中に分散しているアルミナとクリンカー中のCaOが反応して $Al_2O_3 \cdot CaO$ 系の低融物を生成し、溶鋼流によって耐火物の表面から流出する。

耐火物の表面から流出した $Al_2O_3 \cdot CaO$ 系化合物は、溶鋼中に分散し易く大型の介在物になりにくいので、鑄片の品質に悪影響を及ぼすことが少ない。また、大型化しても比較的柔らかいため圧延時に薄く引き延ばされるため比較的無害である。

#### 【0013】

一方、クリンカー中のMgOは、CaOと比較して反応性が低いため、粒子の大きさのまま溶鋼中に流出し易い。そして、MgOは融点が高く、硬いため大型の粒子が鑄片内に混入すると圧延時の傷の原因となり鑄片の品質上の問題となる。しかも、CaO・MgO系クリンカー中のMgO結晶は、粒子の大きさのまま溶鋼中に流出する場合が多く、上述の図2に示すように、MgO結晶粒子の大

きさが鋳片内のMgO系介在物の大きさとなる場合が多い。従って、鋳片内の大型の介在物を減少させるにはCaO・MgO系クリンカー中のMgO結晶粒子を微細化する必要がある。

#### 【0014】

本発明は、上記知見に基づいて、薄板用溶鋼の連続鋳造におけるCaO・MgO系クリンカーを含有する耐火物に起因する、MgOを主成分とする介在物の問題を、クリンカー粒子中に含まれるMgO結晶の60%以上を粒子径50 $\mu$ m以下とするCaO・MgO系クリンカーを20質量%以上含有する耐火物を連続鋳造に使用される耐火物の少なくとも溶鋼と接する箇所に用いることにより解決したものである。

一般的に薄板では直径50 $\mu$ m以上の介在物は極力少ない方がよく、CaO・MgO系クリンカー中のMgO結晶の大きさは小さいほど好ましいが粒径が50 $\mu$ m以下が60%以上であれば、一般的な薄板用アルミキルド鋼の鋳造においては問題とはならない。従って、CaO・MgO系クリンカー中のMgO結晶の粒径は50 $\mu$ m以下が60%以上であることが好ましい。とくに、飲料缶用のブリキ用の鋼材においては、直径50 $\mu$ m以上の介在物は皆無である必要がある。飲料缶用ブリキ向けの溶鋼を鋳造する際にはMgO結晶粒子がより小さなものを含むクリンカーを使用することがよく、例えば、MgO結晶の平均粒径が20 $\mu$ m以下の粒子を用いるのがよい。クリンカー中のMgO結晶の粒径は、クリンカーの電子顕微鏡写真を画像解析装置によってMgO結晶粒子とCaO粒子に分離し、MgO結晶粒子の面積を円に換算した場合の直径によって規定するものである。

#### 【0015】

CaO・MgO系クリンカーは、その作製法によって、合成ドロマイトクリンカーと、天然ドロマイトクリンカーと、電融CaO・MgO系クリンカーの3種類がある。合成ドロマイトクリンカーはCa(OH)<sub>2</sub>とMg(OH)<sub>2</sub>を混合した粒子を高温で焼成して作製する。天然ドロマイトクリンカーは天然に産出するドロマイトを高温で焼成して作製する。電融CaO・MgO系クリンカーはC

a O成分とM g O成分を含有する原料を<sup>カ</sup>アーク溶解させて冷却固化させて作製するものである。これらのC a O・M g O系クリンカーにおいて、M g O結晶粒子の大きさを変えるには、合成ドロマイトクリンカーでは出発原料の粒径の変更によって可能であり、原料のM g (O H) <sub>2</sub>の粒径を小さくかつ分散性を向上させることで、クリンカー中のM g O結晶粒子の粒径を小さくすることができる。また、天然ドロマイトクリンカーの場合は、産出するドロマイト鉱物の状態によって異なるので、必要な粒子径が得られる産地の原料からクリンカーを作製すればよい。さらに、電融C a O・M g O系クリンカーの場合は冷却速度を調整することでM g O結晶粒子の粒径を制御することができる。

#### 【0016】

天然のドロマイトから製造したドロマイトクリンカーはC a OとM g Oの化学成分の質量比が約60:40ではほぼ一定である。これに対して、合成ドロマイトクリンカーと電融C a O・M g O系クリンカーは任意の割合に変更することが可能である。ただし、M g O成分を多くするとM g O結晶粒同志が連結して巨大化するため好ましくない。一例を示せば、M g Oの含有量は50質量%を越えない方が好ましい。

#### 【0017】

C a O・M g O系クリンカーを20質量%以上含有する耐火物は、C a O・M g O系クリンカーに有機バインダーを添加して均一に混練した配合物を成形した成形体を1600℃程度で焼成するか、例えば、C a O・M g O系クリンカーに黒鉛を10～40%とフェノールレジン<sup>カ</sup>を添加して均一に混練した配合物を成形し成形体を1000℃程度で還元焼成して調製する。これによって、アルミナ付着防止機能を有する耐火物が得られる。

#### 【0018】

黒鉛を含有しない耐火物は上ノズル、スライディングノズル、下部ノズル、ストッパーヘッドなど使用時に負荷される熱衝撃が比較的小さい耐火物に好適であり、黒鉛を含有する耐火物は浸漬ノズル、ロングノズル、ロングストッパーなど比較的热衝撃が大きい耐火物に好適であるが、とくに、限定されるものではなく、使用条件によって適宜黒鉛量を調整することが重要である。



## 【0019】

本発明は、アルミナ付着防止効果の点から少なくとも鉱物相としてのCaOを含むCaO・MgO系クリンカーを20質量%以上と、炭素あるいはその他原料として、例えば、CaOクリンカーやZrO<sub>2</sub>クリンカー、ZrO<sub>2</sub>・CaOクリンカー、MgOクリンカーなどを併用しても構わない。そして、使用時に溶損が大きくなる部位に適用する場合は、クリンカーが溶鋼中に流出し、品質に影響がないように、粒度に注意する必要がある。さらに、クリンカー中に、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>などを微量添加することは問題ないが、多量に添加すると耐食性の低下やアルミナ付着防止機能の低下をもたらす場合があるので、添加する場合は10質量%以下であることが好ましい。

## 【0020】

本発明のCaO・MgO系耐火物は、浸漬ノズル、上ノズル、下部ノズル、スライディングノズル、ロングノズル、ストッパーヘッド、ロングストッパー等の鑄造用ノズルの他、鑄造に使用する耐火物の全てに適用できるが、適用対象物に対して、部分的に使用しても効果を発揮できる。とくに、アルミナの付着が多い部位に適用するとより効果的で、ノズルの場合はノズル全体ではなく、少なくとも溶鋼と接触する内孔にのみ適用しても十分に機能が発揮できる。

## 【0021】

内孔にのみ適用する場合は、本発明に係る配合物を内孔に配置し外側の本体の材質と同時成形しても良いし、本発明の耐火物をスリーブやリング状に成形・焼成した後内挿しても良い。ストッパーヘッドや、ロングストッパーの場合は溶鋼と接触する外周面にのみ適用しても良い。

## 【0022】

本発明はアルミキルド鋼特に薄板用アルミキルド鋼の鑄造に好適な耐火物であるが、Al-Siキルド鋼やAl-Tiキルド鋼、Tiキルド鋼などへ適用しても効果がある。

## 【0023】

## 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を実施例によって説明する。

## 【0024】

## 実施例 1

CaOが58質量%、MgOが41質量%である化学組成を持つ電融CaO・MgO系クリンカーを冷却速度を変えることによってMgO結晶の粒子の粒度が異なる試料を複数作成した。表1は、作成したクリンカーの平均粒径を $\mu\text{m}$ によって示す。

## 【0025】

【表1】

| MgO結晶               | A | B  | C  | D  | E   | F  | G  | H  | I  |
|---------------------|---|----|----|----|-----|----|----|----|----|
| 平均粒子径 $\mu\text{m}$ | 8 | 15 | 31 | 42 | <50 | 61 | 69 | 78 | 88 |

【表 2】

|                  | 実 施 例 |     |     |     |     | 比 較 例 |     |     |     |
|------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
|                  | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   | 1     | 2   | 3   | 4   |
| CaO-MgO クリンカーの種類 | A     | B   | C   | D   | E   | F     | G   | H   | I   |
| 1~0.5mm          | 30    | 30  | 30  | 30  | 30  | 30    | 30  | 30  | 30  |
| 0.5mm>           | 15    | 15  | 15  | 15  | 15  | 15    | 15  | 15  | 15  |
| 0.2mm>           | 30    | 30  | 30  | 30  | 30  | 30    | 30  | 30  | 30  |
| 黒鉛 0.5mm以下       | 25    | 25  | 25  | 25  | 25  | 25    | 25  | 25  | 25  |
| フェノールレジン         | 適量    | 適量  | 適量  | 適量  | 適量  | 適量    | 適量  | 適量  | 適量  |
| 圧延時の傷発生頻度(指数) *  | 100   | 101 | 103 | 107 | 110 | 135   | 180 | 290 | 381 |

\* 実施例 1 = 100 数字が小さいほど鑄片の品質良好

表 1 において、A～E は本発明に適用するクリンカーであり、E はクリンカー中の MgO 結晶粒子の 60% 以上が粒径 50  $\mu$ m 以下である。F～I は比較例に

適用するクリンカーであり、MgO結晶粒子の60%以上が粒径 $50\mu\text{m}$ を越えている。

#### 【0026】

表2は、表1に示すそれぞれのクリンカーに黒鉛とフェノールレジンを追加して作製した材質の配合割合と、それぞれの配合割合における圧延時の傷発生の頻度を指数によって示す。

#### 【0027】

供試のための浸漬ノズルは、パウダーライン部にジルコニア・黒鉛材質、内孔を含む本体に表2の配合物を適用して成形圧 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ でCIP成形し、最高 $1000^\circ\text{C}$ で還元焼成して作製した。

#### 【0028】

この浸漬ノズルを、アルミキルド鋼の鑄造に適用して、得られた鑄片の品質を調査した。鑄造条件は、鍋容量が $250\text{ton}$ 、TD容量が $45\text{ton}$ 、鑄片の引き抜き速度は $1.0\sim 1.3\text{m}/\text{分}$ であった。

#### 【0029】

得られた鑄片を厚さ $2\text{mm}$ に圧延して、MgO系介在物起因の傷の発生頻度を調査した。発生頻度は実施例1の頻度を100として指数化した。指数が小さいほど良好な品質の鑄片であることを表す。この結果から、クリンカー中に含まれるMgO結晶粒子の60%以上が粒径 $50\mu\text{m}$ 以下の場合、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の場合と比較して、鑄片の品質が各段に優れていることが分かった。

#### 【0030】

##### 実施例2

表3は、表1に示すA～1のCaO・MgO系クリンカーを使用して、均一に混練した配合物を得て、この配合物を成形圧 $1200\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形し、 $1600^\circ\text{C}$ で焼成して上ノズルを作製した。この上ノズルを実施例1の同様の条件でアルミキルド鋼の鑄造に使用した。その結果、クリンカー中に含まれるMgO結晶粒子の60%以上が粒径 $50\mu\text{m}$ 以下の場合、鑄片の品質が各段に優れていることが分かった。

#### 【0031】

【表 3】

|                 | 実 施 例 |     |     |     | 比 較 例 |     |     |     |
|-----------------|-------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
|                 | 6     | 7   | 8   | 9   | 10    | 5   | 6   | 7   |
| CaO・MgO クリカ-の種類 | A     | B   | C   | D   | E     | F   | G   | H   |
| 配合割合            | 40    | 40  | 40  | 40  | 40    | 40  | 40  | 40  |
| 1～0.5mm         |       |     |     |     |       |     |     |     |
| 0.5mm>          | 20    | 20  | 20  | 20  | 20    | 20  | 20  | 20  |
| 0.2mm>          | 40    | 40  | 40  | 40  | 40    | 40  | 40  | 40  |
| ポリプロピレン         | 適量    | 適量  | 適量  | 適量  | 適量    | 適量  | 適量  | 適量  |
| 圧延時の傷発生頻度(指数)*  | 100   | 102 | 105 | 109 | 112   | 129 | 173 | 321 |
|                 |       |     |     |     |       |     |     | 453 |

\* 実施例 6=100 数字が小さいほど鑄片の品質良好

【0032】

【発明の効果】

本発明の薄板用溶鋼の連続鑄造方法によって得られた鑄片中に存在する介在物として存在するMgO結晶の粒子径が小さくなり、薄板状に圧延された状態においても傷発生の頻度が少なくなる。そのため、製造された薄板の品質不良率が低下し、製造コストの低減になる。

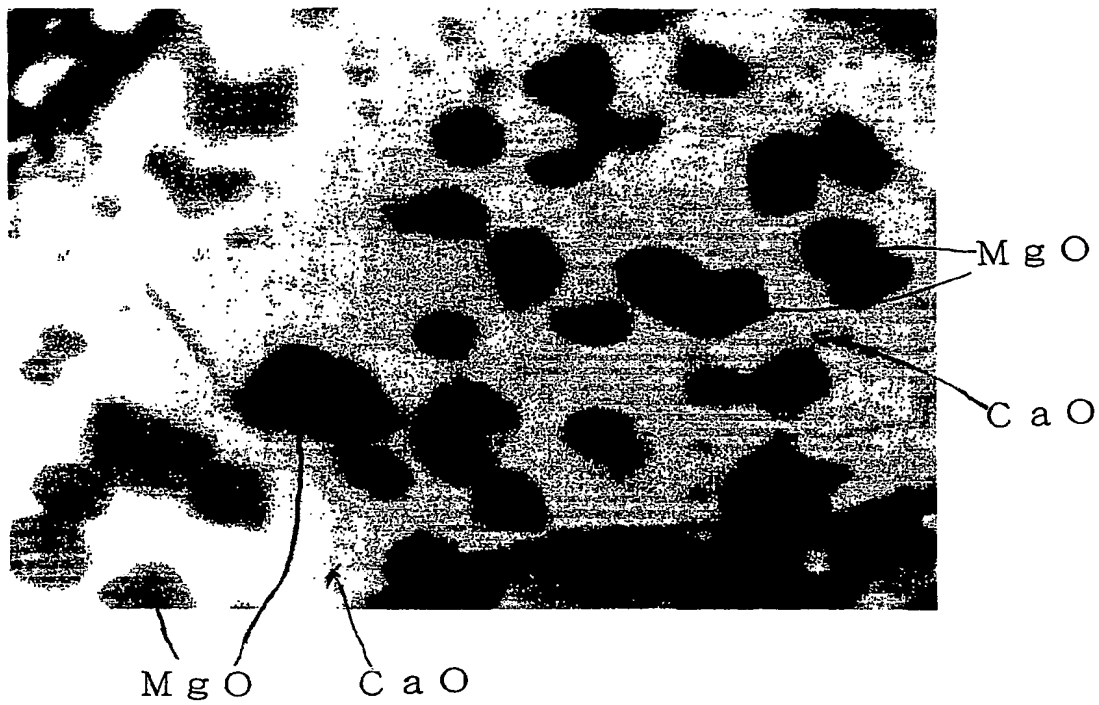
【図面の簡単な説明】

【図 1】 CaO・MgO系クリンカーの電子顕微鏡写真を示す。

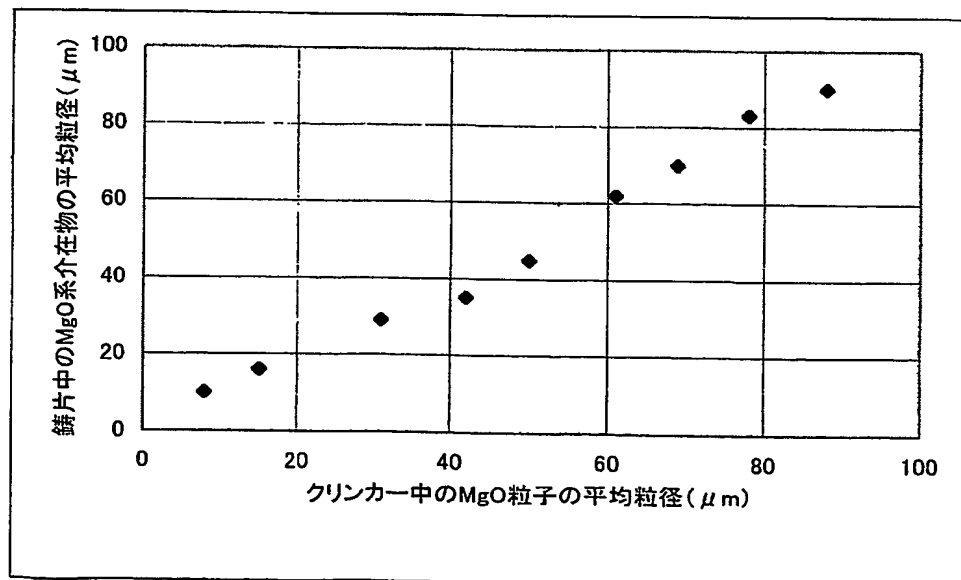
【図 2】 クリンカー中のMgO粒子の平均粒径と鑄片内のMgO系介在物の大きさとの相関関係を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 系耐火物を薄板用アルミキルド鋼の鑄造に使用した際に、鑄片内の大型介在物を減少させて圧延時の傷の発生を防止する。

【解決手段】 アルミキルド鋼の鑄造に際して、粒子中に含まれる  $\text{MgO}$  結晶の 60% 以上が粒子径  $50 \mu\text{m}$  以下である  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  系クリンカーを 20 質量% 以上含有する  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  系耐火物を、少なくとも溶鋼と接する箇所に用いることで、 $\text{MgO}$  結晶の粒子径が小さいため介在物となって圧延された状態においても傷発生の頻度が少なくなる。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 4 2 7 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 0 7 1 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号

氏 名

黒崎窯業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 0 年 4 月 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号

氏 名

黒崎播磨株式会社

特願 2002-242731

出願人履歴情報

識別番号 [502302536]

1. 変更年月日 2002年 8月20日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17405-1189、  
ヨーク、ピー・オーボックス 1189、イースト・マーケッ  
ト・ストリート 232  
氏 名 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー
2. 変更年月日 2002年 8月22日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合  
[統合元識別番号]  
住 所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17405-1189、  
ヨーク、ピー・オーボックス 1189、イースト・マーケッ  
ト・ストリート 232  
氏 名 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.